

На правах рукописи

**Русских Ольга Владимировна**

**ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

02.00.04 - физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре физической химии и НИИ ФПМ института  
естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, с.н.с.  
А.А. Остроушко

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор,  
Т.И. Красненко

кандидат химических наук,  
доцент  
Е.С. Буянова

Ведущая организация: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится 22 декабря 2011 года в 12.00 на заседании диссертационного  
совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций при  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента  
России Б.Н.Ельцина»

(620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО  
«Уральский федеральный университет имени первого президента России  
Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Для решения стоящей достаточно остро проблемы защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ является приемлемым и весьма актуальным использование каталитических методов очистки газов. Это относится к процессам глубокого окисления углеродистых веществ (сажи), содержащей целый комплекс токсичных соединений, имеющих в частности в выхлопах дизельных двигателей. При решении указанных вопросов необходим выбор оптимальных составов катализаторов, разработка основ технологии материалов с заданными характеристиками и изучение их физико-химических свойств. Замена металлов платиновой группы на оксидные материалы дает существенный экономический эффект. Настоящая работа посвящена этапу решения проблемы, на котором изучены свойства перспективных компонентов каталитических систем с точки зрения влияния метода их синтеза, химического и фазового состава, кислородной нестехиометрии на каталитическую активность в двух сопряженных реакциях окисления сажи и монооксида углерода, первичную стабильность катализаторов, которые впоследствии предстоит испытать в натурных условиях. В качестве базовых сложнооксидных систем были выбраны ванадат лантана со структурой типа монацита и оксид церия со структурой флюорита, которые были допированы элементами различной химической природы (ЩЭ, РЗЭ, d-металл). На данном этапе изучали каталитическую активность непротированных композиций.

Работа проводилась в рамках тематики грантов:

- «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П250);
- «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем», Роснаука (государственный контракт № 02.740.11.0148 НОЦ);
- «Сложнооксидные материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических систем», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П2124);
- Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в сфере нанотехнологий в интересах инновационного развития Свердловской области в 2008 - 2011 г.г.

### Цель работы

- поиск сложнооксидных соединений на основе ванадата лантана и диоксида церия, обладающих высокой каталитической активностью, и разработка методов получения на их основе ультрадисперсных компонентов каталитических систем;
- комплексное исследование взаимосвязи методов получения, состава, структуры, физико-химических и каталитических свойств сложнооксидных катализаторов на основе ванадата лантана и диоксида церия.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих задач:

1. Синтезировать методами стандартной керамической технологии и пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК) сложнооксидные образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ).
2. Изучить фрагменты фазовых диаграмм  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$  (в частности  $\text{LaVO}_4 - \text{CsVO}_3$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta} - \text{Cs}_2\text{SO}_4$  в области рабочих температур катализаторов.
3. Изучить фазовый состав, структуру и физико-химические характеристики получаемых катализаторов.

4. Изучить каталитические свойства сложнооксидных систем  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0-0.3$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ) в реакциях окисления сажи и монооксида углерода. Определить зависимость каталитических свойств от природы допирующего иона и его количества, фазового состава. Для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  изучить взаимное влияние двух допирующих ионов на каталитическую активность.

5. Оценить возможности и преимущества использования двух подходов к изучению каталитических свойств сложных оксидов в реакции окисления сажи (изотермический и политермический).

6. Изучить влияние условий синтеза (выбор полимера, соотношение соль/полимер, режим термообработки) на физико-химические и каталитические свойства получаемых сложных оксидов.

7. Оценить первичную устойчивость катализаторов к условиям эксплуатации.

#### **Научная новизна**

1. Установлен фазовый состав полученных образцов сложнооксидных катализаторов валового состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ;  $y=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ).

2. Обнаружено и доказано комплексом физико-химических методов наличие фазового превращения в системе  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ , благодаря чему объяснены каталитические характеристики и аномалии в других физико-химических свойствах данной системы.

3. Построены фрагменты диаграмм плавкости систем  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

4. Показана зависимость каталитической активности в реакциях окисления сажи и монооксида углерода сложнооксидных систем  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0-0.3$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ) от природы и количества допанта, фазового состава сложнооксидных систем.

5. Установлены формально-кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие процесс окисления сажи кислородом воздуха.

6. Рассчитаны значения эффективных энергий активации процесса окисления сажи для катализаторов разного состава.

#### **Практическая ценность работы**

1. Предложены составы компонентов для изготовления катализаторов окисления сажи и дальнейших испытаний на производстве.

2. Установлена взаимосвязь между химическим, фазовым составом, методом синтеза и каталитическими свойствами перспективных сложнооксидных систем.

3. Установлено влияние количества и природы допанта на каталитические свойства, на основе этих результатов возможен выбор экономно допированных составов.

4. Усовершенствована методика титриметрического определения нестехиометрии сложнооксидных соединений.

5. Разработаны рекомендации по методике практической оценки каталитической активности в реакциях окисления сажи.

6. Предложен и защищен патентом РФ способ получения нанесенного сложнооксидного катализатора.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Зависимость каталитической активности в реакциях окисления сажи и монооксида углерода сложнооксидных катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ),

$\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0-0.3$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ) от природы и количества допирующего элемента.

2. Зависимость удельной поверхности, морфологии и каталитической активности в реакциях окисления сажи и монооксида углерода сложнооксидных порошковых материалов от условий синтеза в системах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ).

3. Существование фазового превращения в системе  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  в области температур 300 – 500°C.

4. Фрагмент фазовой диаграммы в системах  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$  в области рабочих температур для катализаторов.

5. Зависимость эффективной энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ).

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 5 Международной юбилейной конференции «Автомобиль и техносфера» (Казань, 2007), 1 Уральском международном экологическом конгрессе «Экологическая безопасность горнопромышленных регионов» (Екатеринбург, 2007.), Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Санкт-Петербург, 2007), Всероссийской научной конференции Химия твердого тела и функциональные материалы (Екатеринбург, 2008), VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» с участием стран СНГ (ООО «Пансионат Химик», 2008), 5 Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education «Swiridov Readings 2010» (Minsk 2010), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10)» (Санкт-Петербург, 2010).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы представлены в 38 публикациях, в том числе 4 статьях и 34 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация содержит введение, четыре основные главы, выводы, список цитируемой литературы, состоящий из 108 наименований. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включая 6 страниц приложения, 81 рисунок и 23 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическое значение работы.

В первой главе рассмотрены и проанализированы литературные данные по физико-химическим и каталитическим свойствам, возможным областям применения сложнооксидных систем  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_{4-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ , некоторые аспекты теории гетерогенного катализа, метод пиролиза полимерно-солевых композиций, как основной метод синтеза, использующийся для получения сложнооксидных образцов в данной работе. Обоснован выбор в качестве допанта цезия как иона с большим радиусом, дающим максимальный эффект повышения каталитической активности.

Во второй главе отмечено, что, несмотря на имеющиеся публикации, посвященные изучению свойств сложнооксидных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_{4-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ , данные о них не являются исчерпывающими в плане зависимости каталитических свойств сложнооксидных соединений от природы допирующего иона и его количества. Отмечено, что каталитические и физико-химические свойства для системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  имеют необычные концентрационные зависимости. Изучению причин его аномальных свойств не уделено должного внимания.

В третьей главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и экспериментальные методики.

В качестве исходных соединений для синтеза и исследования сложных оксидов были использованы:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{CsNO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{HNO}_3$  (о.с.ч. 18-4),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.), ПВС марки 11/2 (по ГОСТ 10779-78), ПВП марки К 29-32 (Acros, молекулярная масса 58000),  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (фиксанал),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (о.с.ч. 11-5).

**Синтез** твердых растворов осуществляли по стандартной керамической технологии и методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** выполняли на рентгеновском автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении в интервале углов  $2\Theta=20-60$  градусов со скоростью 2 град/мин. Параметры элементарных ячеек рассчитывали на компьютере с помощью программных пакетов «FPeak», «Celref». Идентификация фаз осуществлялась с использованием картотеки ICDD. Высокотемпературные рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$  излучении,  $\beta$ -фильтр, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1).

**Дифференциальный термический анализ** проведен в температурном интервале 20-700 С с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx, Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

**Распределение частиц по размерам** определено методом лазерного светорассеяния на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

**Микроскопические исследования** проведены с помощью оптических микроскопов Olympus BX-51 и настольного сканирующего электронного микроскопа TM-3000.

**Измерение удельной поверхности** образцов по сорбционному методу БЭТ в автоматическом режиме реализовано на автоматизированной сорбционной установке Sorbi N41, Meta.

**Каталитическую активность в реакции окисления сажи в изотермических условиях** изучали на воздухе в открытом реакторе. В качестве образцов использовали «реальную» сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Лодочки с навеской смеси сажи с катализатором помещали в разогретую печь с терморегулятором, затем проводили многократное взвешивание лодочки с навеской через определенные промежутки времени.

**Каталитическую активность в реакции окисления сажи в политермических условиях** изучали с использованием термоанализатора Mettler Toledo STAR<sup>®</sup> SW 8.10 с соответствующим программным обеспечением. Для измерений использовали сажу марки Printex фирмы Degussa и П308.

**Каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода** измеряли в реакторе проточного типа, в котором реализовывался режим максимально

близкий к режиму идеального вытеснения. Нагрузка на катализатор при этом составляла 1700 мин<sup>-1</sup>. Состав газовой смеси до и после катализатора определяли при помощи газоанализатора Testo-350 XL.

**Кислородную нестехиометрию** образцов определяли методом потенциометрического окислительно-восстановительного титрования.

**Визуальный политермический анализ** порошков проведен в печи с силитовыми нагревателями, в ходе нагревания за состоянием образцов наблюдали через отверстие в печи с помощью микрокатетометра В-630. Образец наносили на петельку из платиновой фольги, которую закрепляли на керамическом стержне и помещали в печь рядом со спаем термопары типа ПП-1.

Четвертая глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: синтез и аттестация, изучение физико-химических свойств сложнооксидных катализаторов; изучение каталитических свойств в реакции окисления сажи и монооксида углерода, оценка эффективности работы катализаторов.

**Синтез и аттестация сложнооксидных образцов. Кристаллографические параметры.**

**Система  $La_{1-x}Cs_xV_{1-y}Cu_yO_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ;  $y=0-0.3$ ).**

Методом твердофазного синтеза были синтезированы сложные оксиды  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ). Для изучения влияния метода синтеза на физико-химические и каталитические свойства образцы состава  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ),  $LaV_{1-y}Cu_yO_{4-\delta}$  ( $y=0-0.3$ ) и  $La_{1-x}Cs_xV_{1-y}Cu_yO_{4-\delta}$  ( $x=0.1-0.3$ ;  $y=0.1-0.3$ ) были синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

По данным рентгенофазового анализа образцы  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) и  $LaV_{1-y}Cu_yO_{4-\delta}$  ( $y=0-0.3$ ) являются однофазными, при этом образуются твердые растворы на основе ванадата лантана со структурой моначита. Остальные образцы неоднородны, основной фазой в полученных катализаторах являются твердые растворы на основе ванадата лантана: сложные оксиды  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  ( $x=0.4-0.6$ ) и  $La_{1-x}Cs_xV_{0.9}Cu_{0.1}O_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) содержат  $CsVO_3$ , а  $La_{1-x}Cs_xV_{1-x}Cu_xO_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ,  $y=0.2, 0.3$ ) содержат  $CsVO_3$  и  $CuVO_3$  в качестве примесных фаз.

Так как часть сложнооксидных образцов неоднородна, то в дальнейшем вводится понятие валовый состав катализатора, который соответствует соотношению компонентов в исходной композиции, рассчитанной на получение условного сложного оксида. Валовый состав совпадает с фазовым при образовании однофазных твердых растворов.

**Изучение фрагментов фазовой диаграммы системы  $La_2O_3 - Cs_2O - V_2O_5$**

Методом визуального политермического анализа установлено, что введение Cs в ванадат лантана приводит к снижению температуры плавления катализатора. Частично расплавленные катализаторы относятся к перспективным системам. В данной системе, по-видимому, образуется эвтектика между ванадатами La и Cs, т.к. при температуре  $620 \pm 10^\circ C$  фиксируется появление частичного расплава. Полученные результаты были так же подтверждены методом ДСК на приборе NETZSCH STA 409, на полученных графиках при температуре  $618 \pm 2^\circ C$  было зафиксировано начало эндозффекта, характерного для процесса плавления.

Введение промотора сульфата цезия [1] так же приводит к снижению температуры начала плавления: например до  $930 \pm 5^\circ C$  у состава  $LaVO_4$  (рис. 4.3). При добавлении промотора к гетерогенному образцу валового состава  $La_{0.5}Cs_{0.5}VO_{4-\delta}$ , содержащего помимо основной фазы твердого раствора на основе ванадата лантана ванадат цезия в качестве примесной фазы, приводит к снижению температуры начала

плавления до  $400 \pm 2^\circ\text{C}$ . В данной системе температуры частичных эвтектических расплавов (тройная эвтектика) сложных композиций лежат в рабочем диапазоне катализаторов, используемых для практических целей. Наличие локальных расплавов способно в ряде случаев благоприятно влиять на процессы каталитического окисления углеродистых веществ [1]. По результатам ВПА и графиков, полученных методом ДСК, были построены фрагменты фазовых диаграмм, представленных на рис. 1а, б. Пунктиром обозначены прогнозируемые линии в температурной области, которая имеет меньшее практическое значение, так как катализаторы эксплуатируются при более низких температурах.

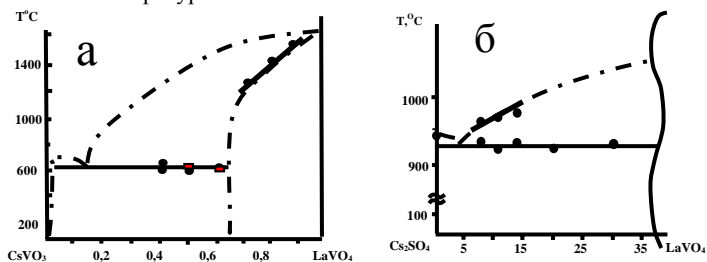


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$  (а – сечение  $\text{LaVO}_4 - \text{CsVO}_3$ , б – сечение  $\text{LaVO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ ); ● – экспериментальные точки (метод ВПА); ■ – экспериментальные точки (метод ДСК).

#### Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$

Образцы валового состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.05-0.3$ ;  $\text{Me}=\text{Sm}, \text{Pr}, \text{Cs}, \text{Cu}$ ) синтезированы методом пиролиза ПСК. Окончательная термообработка образцов проводилась при температуре  $650^\circ\text{C}$ , в течение 24 часов.

По данным РФА образцы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.1, 0.2$ ) однофазны, образуются твердые растворы со структурой флюорита на основе диоксида церия. Образцы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  неоднородны и содержат при данных условиях синтеза  $\text{CuO}$  в качестве примесной фазы, а  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.3, 0.5$ ) —  $\text{Cs}_2\text{CeO}_3$  в качестве примесной фазы.

Полученные прессовки исходных порошковых и спеченных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  на кривых спекания (рис. 2а) демонстрировали аномалию около  $500^\circ\text{C}$  (область расширения) в отличие от  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 2б). При увеличении содержания празеодима отклонение в сторону расширения в указанной области возросло.

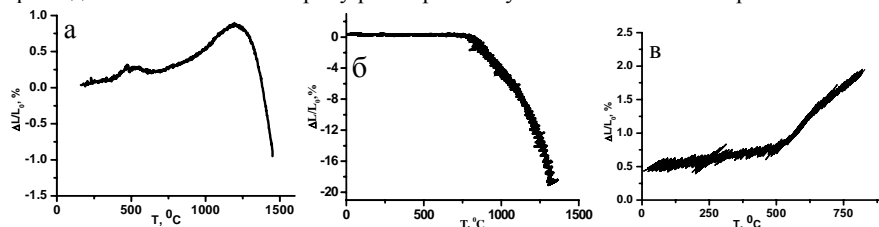


Рис. 2. Температурная зависимость изменения линейных размеров образцов а)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ; в) температурная зависимость изменения линейных размеров спеченного образца состава  $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ .

Для спеченных образцов  $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$  коэффициент термического расширения до  $500^\circ\text{C}$  составил  $0.95 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , а выше  $500^\circ\text{C}$  —  $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (рис. 2в). Для сравнения у



образцов, включающих самарий, величина к.т.р. в температурном интервале 20 – 1200°C была постоянной, в частности для  $\text{Ce}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}\text{O}_{2-\delta}$  –  $1.97 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что неплохо согласуется с литературными данными [2]. При этом анализ методом ДСК для  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  показал наличие экзотермического эффекта при нагревании образцов с максимумом близким к аномальной области, при охлаждении знак эффекта менялся на противоположный.

Было сделано предположение о наличии фазового превращения для  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  в температурном интервале 300–500°C. Проведены прецизионные исследования с помощью высокотемпературной рентгеновской приставки с регулируемым парциальным давлением кислорода. Для высокодисперсных образцов, полученных пиролизом полимерно-солевых композиций, выше температуры 500°C при всех изученных значениях парциального давления кислорода в газовой среде ( $\lg P(\text{O}_2)$  от 1 до -15) можно констатировать существование одной кубической фазы, а ниже – другой или смеси двух указанных фаз.

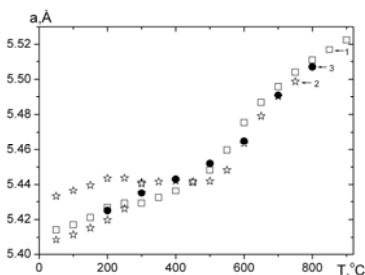


Рис. 3. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки фаз в сложном оксиде валового состава  $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$  при атмосферном давлении (1 – нагрев высокодисперсного порошка; 2, 3 – нагрев и охлаждение крупнокристаллического порошка, соответственно).

Для уточнения фазового состава твердого раствора на воздухе ниже температуры аномалии образцы были отожжены при высокой температуре (1400°C), при этом в них сформировались кристаллиты размером порядка 6 мкм. После охлаждения до комнатной температуры рентгенографически было зафиксировано расщепление пиков, что позволило рассчитать кристаллографические параметры и к.т.р. для каждой из фаз в рамках кубической симметрии (рис. 4). Причиной возможного фазового превращения является ограниченная температурная область существования твердых растворов, соответствующих валовому составу синтезированных образцов с обратимым распадом одного твердого раствора на два других, возможно с различным упорядочением. Для подтверждения данной гипотезы через 5 месяцев был проведен повторный РФА крупнокристаллического образца, отожженного при 1400°C, который показал признаки наличия трех фаз при комнатной температуре (рис. 4). При этом условно обозначенные фазы I и II были хорошо окристаллизованы, в то время как фаза III (с промежуточным параметром кристаллической решетки) может быть интерпретирована как переходная. Учитывая, что параметры фаз I и III при комнатной температуре близки к кристаллическим параметрам образца непосредственно охлажденного от температуры 1400°C, можно предположить, что с течением времени твердый раствор полностью распадется на фазы I и II. При нагреве образца до 700°C установлена область существования и температурные зависимости параметров кристаллических решеток образовавшихся фаз (рис. 4). Однофазный твердый раствор формируется выше 300°C, причем его параметры и к.т.р. близки к характеристикам фазы I. После охлаждения до комнатной температуры кристаллографические характеристики данного образца совпадали с характеристиками образца, охлажденного от 1400°C. Последующее термоциклирование этого образца с нагревом

до 125, 275 и 500°C и промежуточным охлаждением показало, что характеристики второй фазы при распаде твердого раствора определяются температурой нагрева. Учитывая литературные данные по увеличению параметра кристаллической решетки оксидов  $\text{CeO}_{2-\delta}$  и  $\text{PrO}_{2-\delta}$  с ростом  $\delta$ , можно предположить, что ниже 300°C происходит распад на стехиометрическую и дефицитную по кислороду фазы.

Данные рентгенографии для составов  $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  не выявили отклонения температурной зависимости параметра решетки от монотонной. Зависимость указанного параметра от количества самария, введенного в диоксид церия, также монотонная.

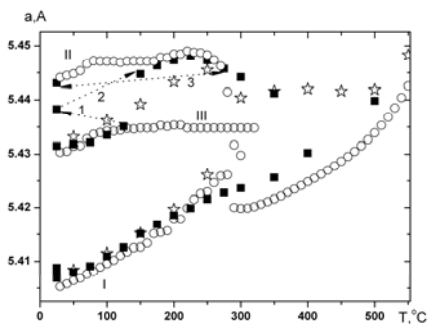


Рис. 4 Температурные зависимости параметров кристаллических решеток фаз, сосуществующих в крупнокристаллическом оксиде валового состава  $\text{Ce}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ : ☆ – непосредственно после отжига при 1400°C, ○ – через 5 месяцев после отжига при 1400°C, ■ – при термоциклировании образца, охлажденного от 700°C. Римскими цифрами условно обозначены сосуществующие фазы. Арабскими цифрами и стрелками

обозначены некоторые этапы термоциклирования: 1 – охлаждение от 125°C, 2 – последующий нагрев до 150°C, 3 – охлаждение от 275°C и последующий нагрев до этой же температуры.

Отметим, что фазовое превращение имеет негативное влияние на возможность использования материала в качестве керамики для изготовления кислородпроводящих мембран и электродов. Для нанесенных катализаторов оно при циклировании температуры может приводить к дополнительному диспергированию за счет изменения к.т.р., что позволит сохранить высокую удельную поверхность. В [3] отмечается, что система  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  обладает высокой кислородной емкостью по сравнению с недопированным диоксидом церия, что может быть связано с возможностью обратимого обмена кислородом в процессе фазового превращения, который обнаружен нами. Кроме того, температура фазового превращения близка к температуре существенного изменения каталитических свойств [3].

#### **Физико-химические характеристики сложнооксидных катализаторов**

##### **Система $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$ ( $x=0-0.3$ ; $y=0-0.3$ ).**

##### *Размер частиц. Удельная поверхность.*

Полученные образцы характеризуются полидисперсным распределением частиц, имеющим 2 или 3 максимума. Это говорит о том, что мелкодисперсные активные частицы образуют более крупные стабильные агрегаты, которые не разрушаются при механическом воздействии и при воздействии ультразвука. Этот момент является положительным в плане механической стабильности катализаторов.

Удельная поверхность сложных оксидов, полученных методом пиролиза ПСК, выше, чем у образцов, синтезированных по методу твердофазного синтеза, выбор полимера и его количество в данном случае не сильно влияет на удельную поверхность получаемых сложных оксидов.

На удельную поверхность сложных оксидов влияет и способ термообработки. Так, окончательную термообработку одних образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  (синтез методом пиролиза ПСК) проводили в одну стадию при температуре 800°C, других – в две стадии с промежуточным перетиранием, при температурах 500°C и 800°C. Удельная поверхность первых составила 1–2 м<sup>2</sup>/г, а вторых – до 10 м<sup>2</sup>/г, причиной такого различия может служить отсутствие дополнительной активации спекания при перетирании. При синтезе методом пиролиза полимерно-солевых композиций формирование сложных оксидов происходит уже во время самого пиролиза, а значит, в процессе синтеза можно опустить ступенчатый отжиг. Поэтому при дальнейшем синтезе режим термообработки скорректировали и отжиг проводили в одну стадию. Удалось получить удельную поверхность 7–10 м<sup>2</sup>/г для однофазных образцов, и до 6 м<sup>2</sup>/г для неоднородных. В целом образцы на основе ванадатов лантана имели относительно невысокую удельную поверхность. Однако, для легкоплавких композиций сама по себе невысокая удельная поверхность не говорит о непригодности катализатора для окисления углеродистых веществ, так как у них специфический характер взаимодействия с частицами сажи, имеющими в свою очередь конечный размер.

#### ***Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$***

##### ***Размер частиц и удельная поверхность.***

Аналогично вышеописанной системе, полученные образцы характеризуются полидисперсным распределением частиц. При получении сложных оксидов солевые компоненты, рассчитанные на получение 15 г порошка, растворяли в различном количестве растворителя. Для приготовления полимерно-солевых композиций были взяты растворы полимера, имеющие разную исходную концентрацию. Соотношение соль:полимер во всех случаях было близко к стехиометрическому по окислительно-восстановительной реакции синтеза с выделением азота, воды и  $\text{CO}_2$ . При синтезе сложнооксидных порошков методом пиролиза ПСК из более разбавленной полимерно-солевой композиции получают сложные оксиды с более узким распределением частиц по размеру и с большей удельной поверхностью. Возможно, при синтезе из более разбавленного раствора процессы комплексообразования между соевым и полимерным компонентами оказывают более сильное влияние на процессы формирования частиц, чем при высоких концентрациях. При этом в процессе пиролиза подавляется образование микрокристаллитов, и первичный продукт получается более аморфизированным, с развитой устойчивой поверхностью.

Удельная поверхность сложнооксидных образцов на основе диоксида церия составила 20–40 м<sup>2</sup>/г при синтезе из более разбавленной полимерно-солевой композиции, и 10–16 м<sup>2</sup>/г – из концентрированной.

##### ***Морфология поверхности катализатора***

Катализаторы на основе допированного оксида церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 5а, 5б), полученные методом пиролиза полимерно-солевых композиций при температуре отжига 650°C, обладают оптимальной для каталитических материалов структурой. Они состоят из устойчивых ансамблей наноразмерных частиц, связанных в агрегаты размером 8–10 и более мкм. При этом агрегаты также имеют связь между собой. Система пронизана транспортными каналами размером 1–3 мкм округлого сечения, а также субмикронными порами (100 нм и менее) в которых могут эффективно протекать каталитические реакции.

На примере состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 6в) продемонстрировано влияние повышения температуры на каталитический материал. Термообработка выше 1000°C

приводила к получению крупнокристаллического материала, практически не обладающего пористостью. Частицы его обладают размером от 1 – 4 до 10 и более мкм, при этом они механически достаточно хрупкие, о чем свидетельствует характер их разрушения при подготовке образцов. Удельная поверхность образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  более устойчива к нагреванию благодаря фазовому превращению.

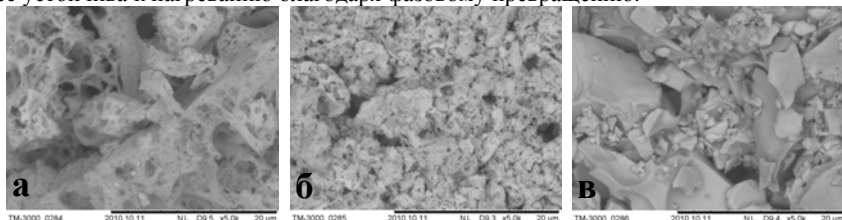


Рис. 5. Микрофотография порошка а)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $S_{\text{уд}}=16,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ); б)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $S_{\text{уд}}=10,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ); в)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $S_{\text{уд}}=0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ )

#### Кислородная нестехиометрия

Проведено сравнительное изучение общей нестехиометрии по кислороду ( $\delta$ ) образцов  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Sm},\text{Pr})_x\text{O}_{2-\delta}$ . Образцы после синтеза охлаждали вместе с печью. Титриметрическая методика с использованием при растворении образцов в кислоте устойчивой на воздухе соли Мора, вместо хлорида или сульфата железа(II), и безиндикаторным потенциометрическим титрованием остатков  $\text{Fe}^{2+}$  бихроматом калия позволила без использования обычной защитной среды проанализировать содержание  $[\text{M}^{4+}]$ , с погрешностью не более 1,5% относительно определяемого значения и рассчитать величину  $\delta$ . Разброс получаемых значений для оксидов, содержащих Sm, был еще меньше, так как в этой системе степень окисления допанта более стабильна, а фазовые переходы не наблюдаются. В  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 6) общее содержание  $[\text{M}^{4+}]$  уменьшается при увеличении доли Sm в диоксиде Ce. Это объясняется тем, что для Sm наиболее характерной является степень окисления 3+. Кислородная нестехиометрия увеличивается при последовательном введении Sm в оксид Ce.

Для образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  наблюдали более сложную картину зависимости общей кислородной нестехиометрии от состава (рис. 6). Это может быть связано как с наличием в образцах двух фаз, так и со способностью Pr иметь степень окисления 3+ и 4+. Общая нестехиометрия по кислороду у этих образцов была в целом более низкой, и изменялась при увеличении содержания Pr более слабо.

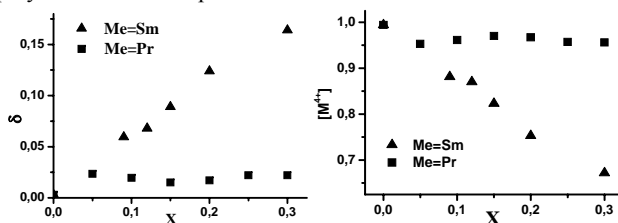


Рис. 6. Зависимость  $\delta$  и  $[\text{M}^{4+}]$  от состава сложного оксида  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$

#### **Каталитическая активность в реакции окисления сажи**

В результате изотермических гравиметрических экспериментов получили зависимости степени превращения (выгорания сажи) от времени для трех температур (300, 350, 400), их обрабатывали с помощью формально-кинетического анализа. Методом приведенного времени определяли формально-кинетическое уравнение,

удовлетворительно описывающее кинетику реакции. Установлено, что для описания процессов каталитического окисления изучаемых образцов сажи в начальные моменты времени оказалось пригодным уравнение сжимающегося цилиндра, а затем – Гинстлинга-Броунштейна. Лимитирующей стадией начала процесса является химическое взаимодействие, а затем диффузия газообразных участников процесса через слой несгораемых продуктов к поверхности частицы сажи, образовавшихся в процессе окисления. Спектральный анализ неорганических остатков показал наличие значительного количества оксидов Fe, Si, Al, а также примеси Na, Mg, Ca, Ni, Mn. Методом линеаризации определяли константы скорости, а затем рассчитывали эффективные энергии активации.

Помимо проведения экспериментов в изотермических условиях, каталитическая активность была оценена методом политермического анализа. К преимуществам данного метода можно отнести экспрессность измерений, возможность определения активности большого количества образцов за относительно небольшой промежуток времени, возможность управления измерениями с помощью компьютера. К характеристикам, по которым сравнивается каталитическая активность, получаемым с помощью данного метода относятся:

- температура начала реакции (температура зажигания  $T_{ig}$ ),
- температура наибольшей скорости окисления сажи ( $T_p$ ),
- температура окончания интенсивного окисления сажи ( $T_f$ ),
- температурный интервал интенсивного протекания реакции ( $\Delta T_r$ ),
- конечная убыль массы ( $\Delta m/m_0$ ).

#### ***Зависимость каталитической активности от метода синтеза образцов***

Каталитическая активность  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  (рис. 7 а, б) в реакции окисления сажи немного выше для катализаторов, синтезированных методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

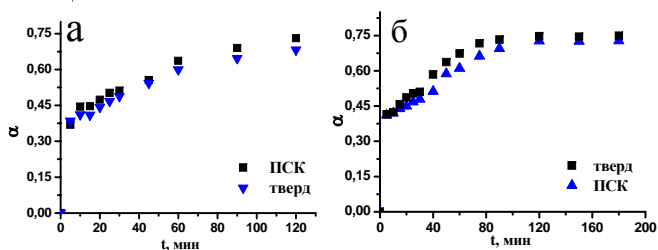


Рис. 7 Степень конверсии сажи для катализатора  $La_{1-x}Cs_xVO_{4-\delta}$  в зависимости от метода синтеза при температуре 400°C (твёрд – твердофазный синтез, ПСК – пиролиз ПСК; а –  $La_{0.8}Cs_{0.2}VO_{4-\delta}$ , б –  $La_{0.5}Cs_{0.5}VO_{4-\delta}$ )

Незначительную разницу в каталитической активности можно объяснить тем, что при окислении сажи процесс протекает вблизи границы раздела твердое-твердое, а размер углеродистых частиц конечный, поэтому повышение удельной поверхности катализатора здесь не так важно. Кроме того, учитывая конечный размер частиц сажи и катализатора, достигаемое контактирование этих веществ, по-видимому, существенно не менялось для образцов с разной удельной поверхностью. Однако для получения нанесенного каталитического покрытия целесообразно использовать метод пиролиза полимерно-солевых композиций [4], позволяющий в ряде случаев осуществить синтез и закрепление катализатора непосредственно на носителе.

### Зависимость каталитической активности от природы допанта

Введение всех допантов в структуру флюорита  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Me=Sm, Pr, Cu, Cs) приводит к увеличению каталитической активности. При всех изученных температурах наибольшей каталитической активностью обладают катализаторы, содержащие цезий в качестве допанта, а наименьшей — самарий. Наименьшей температурой зажигания обладают диоксиды церия, допированные цезием, а наибольшей — самарием (рис. 8а, б), что согласуется с данными изотермического режима, при этом конечная убыль массы сажи в среднем была одинакова для всех сравниваемых валовых составов катализатора.

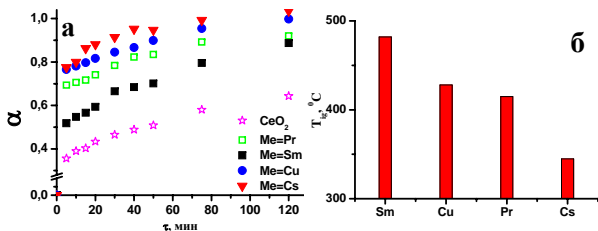


Рис. 8. а) степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора  $\text{Ce}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (400°C), б) температура зажигания для катализаторов  $\text{Ce}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$

Подобную закономерность можно проследить и для системы на основе ванадата лантана  $\text{LaV}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ . Введение обоих допантов в ванадат лантана приводит к увеличению каталитической активности, причем ванадаты лантана, допированные цезием, несколько более активны (рис. 9). Температура зажигания для ванадатов лантана, допированных цезием, на 50–100°C ниже, чем для ванадатов, содержащих медь.

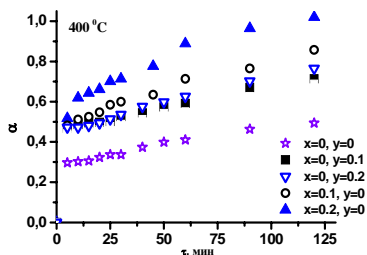


Рис. 9 Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора  $\text{LaV}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$

Исходя из полученных данных, можно сделать следующий вывод: на каталитические свойства благоприятно влияет присутствие иона щелочного металла или металла, способного менять свою степень окисления. Допирование элементами, имеющими только одну устойчивую степень окисления ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), не приводит к существенному увеличению каталитических свойств. В реакции окисления сажи, ионы щелочных металлов, как центры образования неустойчивых карбонатных комплексов обладают, по-видимому, большей активностью.

Установлено, что при совместном допировании ванадата лантана и медью, и цезием наблюдается скачок каталитической активности, при введении второго допирующего иона (рис. 10 а, б). Такая закономерность наблюдалась для всех изученных температур. Кроме того, исследования в политермическом режиме показали, что температура зажигания для совместно допированных ванадатов лантана ниже, вместе с тем и конечная убыль массы больше, чем для образцов, допированных одним элементом.

При постоянном количестве цезия, введение меди приводит к резкому увеличению каталитической активности, но в целом ее количество не оказывает

сильного влияния. Например, степень превращения через 20 минут проведения эксперимента составила для катализатора  $\text{La}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  0,77 ( $y = 0,1; 0,2$ ) и 0,86 ( $y = 0,3$ )

При постоянном количестве меди (рис. 10 а) добавление ионов цезия приводит к увеличению каталитической активности, которая зависит от его количества. В частности, степень превращения через 20 минут проведения эксперимента составила для катализатора  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$  0,77 ( $x = 0,1$ ), 0,92 ( $x = 0,2$ ) и 0,87 ( $x = 0,3$ ).

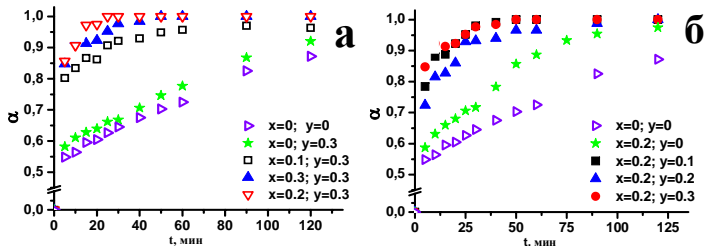


Рис. 10. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора а)  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ ; б)  $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $400^\circ\text{C}$ )

Увеличение каталитической активности при двойном допировании цезием и медью, может быть связано с появлением двух типов каталитических центров. Ионы меди, способные менять степень окисления, являются источником электронов, а ионы цезия – центрами неустойчивых карбонатных комплексов [5]. Данные центры, по-видимому, не оказывают негативного влияния друг на друга, а наоборот возникает аддитивный эффект. Следует полагать, что в присутствии элемента, способного менять свою степень окисления, скорость распада активного карбонатного комплекса увеличивается, что приводит к возрастанию каталитической активности.

Разное влияние ионов цезия и меди при постоянном количестве другого допанта может быть связано и с образующимися фазовыми примесями. Кроме того, данное взаимное влияние допантов еще раз подтверждает большую активность каталитических центров, образуемых ионами цезия.

#### ***Зависимость каталитической активности от количества допанта***

Установлено, что каталитическая активность для образцов валового состава  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Pr},\text{Sm})_x\text{O}_{2-\delta}$  слабо зависит от количества допанта. Температура зажигания для катализаторов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 11 а) находится в интервале  $370\text{--}420^\circ\text{C}$ , то есть в области обнаруженного нами фазового превращения. В ходе фазового превращения изменяется значение к.т.р., что препятствует спеканию образцов, и происходит обновление поверхности. Кроме того, появляется избыточный кислород, обуславливающий более интенсивное горение сажи.

В системе  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 11) введение самария, как элемента, обладающего одной устойчивой степенью окисления, в структуру флюорита не приводит к значительному увеличению каталитической активности системы, и количество допанта не вносит заметного вклада. Катализаторы данной системы обладают достаточно высокой температурой зажигания в пределах  $420\text{--}530^\circ\text{C}$ , хотя при этом обеспечивают высокую убыль массы сажи.

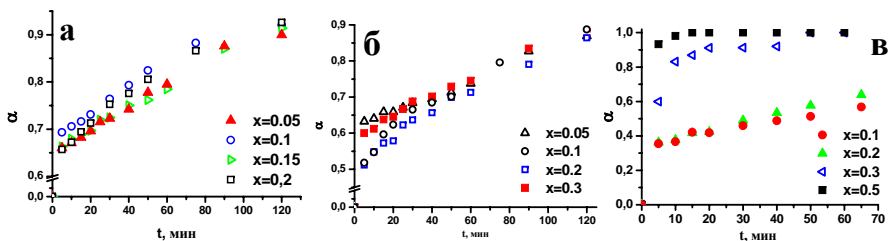


Рис. 11. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора

а)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ; в)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$

Каталитическая активность  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 11 в) слабо зависит от количества введенного цезия для однофазных образцов ( $x=0.1$ ;  $0.2$ ). При появлении примеси церрата цезия ( $x=0.3$ ;  $0.5$ ) каталитическая активность увеличивается скачком, при этом температура зажигания катализаторов резко уменьшается от  $350^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ .

Аналогичная тенденция наблюдается и для системы на основе ванадата лантана. Каталитическая активность повышается при введении Cs в недопированный ванадат лантана. Последующее увеличение содержания Cs до  $x=0.3$  не приводит к столь существенному результату, однако при переходе к гетерогенным составам (начиная с  $x=0.4$ ) каталитическая активность вновь повышается скачком. В этих катализаторах присутствует фаза  $\text{CsVO}_3$ . Можно предположить, что ванадат и церрат цезия, являются промоторами в рассматриваемых композициях  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$ , соответственно.

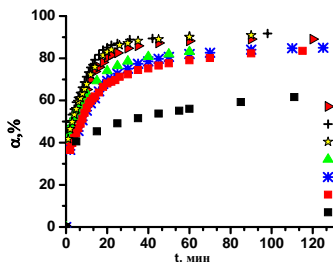


Рис. 12. Степень конверсии сажи для разного валового состава катализатора  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$

Таким образом, каталитическая активность изучаемых сложнооксидных образцов зависит преимущественно от природы допирующего иона и фазового

состава каталитической системы, и слабо зависит от количества введенного допанта.

По совокупности исследований, проведенных в изотермических и политермических условиях, можно выделить по каталитическим активностям в реакции окисления сажи следующие составы:  $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.3}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.3}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.3, 0.5$ ), которые были рекомендованы для дальнейших исследований их устойчивости к условиям эксплуатации.

#### **Расчет эффективных энергий активации для «реальной» сажи**

По уравнению сжимающегося цилиндра проведен расчет значений  $E_A$  для начальных стадий процесса окисления сажи:

$$k \cdot \tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $k$  – константа скорости,  $\tau$  – время эксперимента,  $\alpha$  – степень превращения.

Введение цезия в состав ванадата лантана приводит к уменьшению энергии активации, значение достигает своего минимума для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{VO}_{4-\delta}$  ( $E_A=15 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). На границе области гомогенности ванадата лантана-цезия значение эффективной энергии активации увеличивается скачком, а затем остается



практически постоянным. При этом у неоднородных составов каталитическая активность выше. Следует отметить, что скорость реакции зависит не только от энергии активации процесса окисления сажи в присутствии катализатора, но и от предэкспоненциального множителя. В свою очередь энергия активации зависит как от количества каталитических центров, так и от энергии каждого из них. Предэкспоненциальный множитель в основном определяется количеством каталитических центров, и их взаимным расположением. В литературе имеются сведения о симбатном увеличении энергии активации и предэкспоненциального множителя, при этом скорость реакции окисления углеродистых веществ увеличивается, что соответствует увеличению каталитической активности [6].

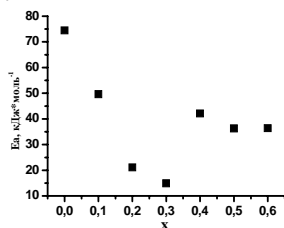


Рис. 13. Зависимость энергии активации процесса окисления сажи от валового состава катализатора  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$

При допировании ванадата лантана одновременно цезием и медью зависимость эффективной энергии активации от валового состава катализатора имеет достаточно сложный вид. Введение второго допанта, при постоянном количестве первого, сначала приводит к резкому увеличению эффективной энергии активации, а затем она уменьшается. Установлена корреляция между изменением эффективного значения энергии активации и температурой начала реакции окисления сажи (рис. 14). Для системы  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Sm}, \text{Pr})_x\text{O}_{2-\delta}$  обнаружена обратная взаимосвязь эффективной энергии активации и нестехиометрии.

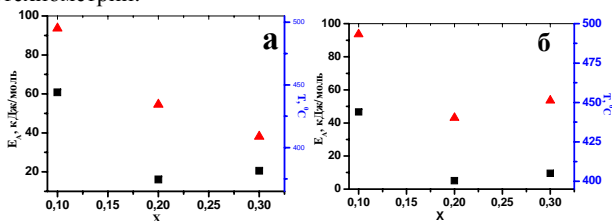


Рис. 14 Зависимость энергии активации и температуры зажигания процесса окисления сажи от валового состава катализатора

а)  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ ; б)  $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$   
(треугольники – энергия активации, квадраты – температура зажигания)

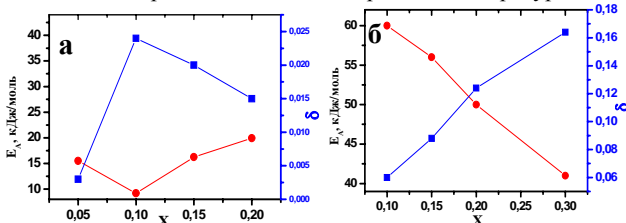


Рис. 15 Зависимость энергии активации и температуры зажигания процесса окисления сажи от валового состава катализатора а)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$   
(круги – энергия активации, квадраты – нестехиометрия)

### Каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода

Реакция окисления углерода протекает в две основные стадии: окисление углерода до CO, а затем окисление CO до углекислого газа

При прочих равных условиях дожига сажи, катализатор, который лучше конвертирует монооксид углерода, является и более эффективным в реакции конверсии сажи.

### Зависимость каталитической активности от метода синтеза

Каталитическая активность в реакции окисления CO выше для катализаторов, синтезированных методом пиролиза ПСК (рис. 16 а). В отличие от процесса первичного окисления углерода, процесс окисления монооксида углерода происходит на границе раздела твердое – газ, и в большей степени зависит от удельной поверхности. На каталитическую активность не повлиял выбор полимера при синтезе методом пиролиза (рис. 16 б). Так близкую каталитическую активность имели катализаторы одинакового валового состава, синтезированные по методу пиролиза ПСК, но с использованием ПВП и ПВС в качестве полимерной добавки, при этом удельная поверхность сравниваемых катализаторов так же одинакова.

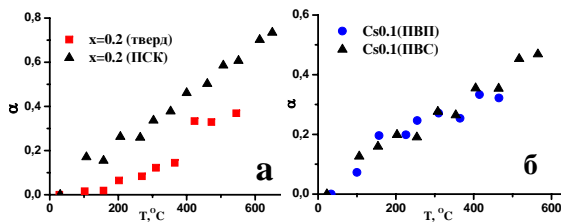


Рис. 16. Степень конверсии CO для катализатора валового состава  $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{VO}_{4-\delta}$ , синтезированного разными способами а) тверд – твердофазный синтез, ПСК – пиролиз ПСК; б) с использованием ПВП и ПВС в качестве полимера при синтезе методом пиролиза ПСК

### Зависимость каталитической активности от количества допирующего иона

Обнаружена немонотонная зависимость каталитической активности от количества введенного цезия для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0-0.5$ ). При введении цезия в качестве допанта, каталитическая активность сначала увеличивается, достигает своего максимума для составов, содержащих  $x=0.2$ , а затем происходит ее уменьшение. При переходе в область двухфазных составов скачка каталитической активности, аналогичного реакции окисления сажи, не наблюдалась. Это может быть связано с тем, что ион цезия не является активным каталитическим центром в реакции окисления монооксида углерода.

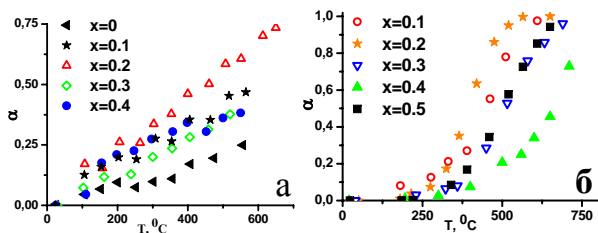


Рис. 17. Степень конверсии CO для разного валового состава катализатора а)  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$  в зависимости от температуры

Установлено, что введение празеодима и самария в диоксид церия приводит к увеличению каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода (рис. 18), зависимость от состава является немонотонной и незначительной, как и в реакции окисления сажи.

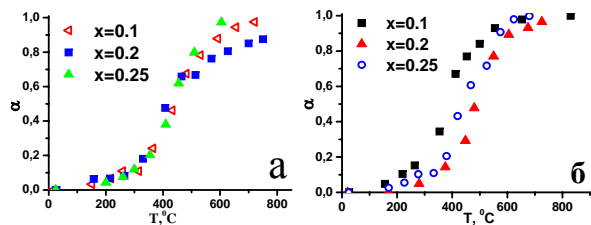


Рис. 18. Степень конверсии СО для разного валового состава катализатора

а)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  в зависимости от температуры

**Зависимость каталитической активности от природы допирующего иона**

Определено, что наибольшей каталитической активностью (рис. 19 а, б, в) в реакции окисления монооксида углерода для сложноокисидных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.1, 0.2$ ;  $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Cs}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) обладают образцы, содержащие медь в качестве допанта, и проявляют свою активность уже при комнатной температуре. Температура 50% превращения СО в присутствии катализатора  $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  составляет 76°C.

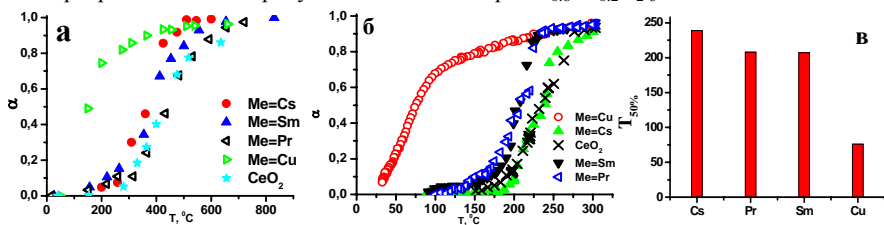


Рис. 19. Степень конверсии СО для разного валового состава катализатора а)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в зависимости от температуры; в) зависимость температуры 50% превращения СО для катализаторов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Сложные оксиды  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  обладают очень низкой каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода, и при условиях проведения эксперимента не во всех случаях была достигнута температура 50% превращения. При введении меди в качестве второго допанта каталитическая активность увеличивается скачком, аналогично реакции окисления сажи. В данной реакции при постоянном количестве цезия каталитическая активность увеличивается с увеличением количества меди, тогда как при фиксированном содержании меди количество цезия не влияет на нее (рис. 20 а, б).

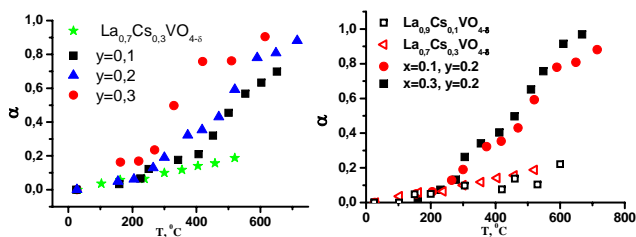


Рис. 20. Степень конверсии СО для разного валового состава катализатора  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$

Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода обладают оксиды церия, допированные медью, и ванадаты лантана, содержащие два допанта. В отличие от реакции окисления сажи, в данном

случае наибольшее влияние на каталитическую активность оказывает присутствие иона меди, имеющего переменную степень окисления.

На каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода, как и сажи, большее влияние оказывает природа допанта, а не его количество. Это делает возможным использование экономно допированных каталитических систем, что может дополнительно снизить расходы на их изготовление, например, при допировании цезием и празеодимом, стоящими дороже, чем церий.

### **Оценка эффективности работы катализаторов**

При каталитическом окислении сажи важными показателями является как общая степень конверсии (выгорания сажи), так и соотношение количества газообразных продуктов CO и CO<sub>2</sub>. При прочих равных условиях преимущество имеют системы, в которых происходит более глубокое окисление углерода.

Для изучения эффективности работы катализатора при окислении сажи измеряли концентрацию выделяющегося монооксида углерода (CO) и степень конверсии сажи.

Изучено окисление сажи с инертной добавкой и в присутствии следующих катализаторов: La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>VO<sub>4</sub>, La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, механической смеси двух катализаторов La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, а так же при раздельном присутствии La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (лодочка со смесью сажи с катализатором La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>, после которой помещался гранулированный катализатор Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>).

Установлено, что в присутствии катализатора окисление сажи сопровождается гораздо меньшими выбросами монооксида углерода, кроме того убыль массы сажи больше, чем при окислении сажи с инертной добавкой (таблица 1), то есть происходит более полное ее окисление. Наиболее эффективно использование двух катализаторов, разделенных в пространстве, например, нанесенных на два разных носителя, и поставленных последовательно. Можно подобрать катализаторы, разных составов, например, наиболее эффективные в реакции окисления сажи и монооксида углерода.

Таблица 1. Оценка эффективности катализаторов

Валовый состав катализатора	C (CO) <sub>max</sub> , ппм	τ, мин	α <sub>60</sub> , %
инертная добавка	3500	35	0,65
La <sub>0,7</sub> Cs <sub>0,3</sub> VO <sub>4</sub>	1972	4	0,64
Ce <sub>0,8</sub> Cs <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	2471	5	0,75
La <sub>0,7</sub> Cs <sub>0,3</sub> V <sub>0,7</sub> Cu <sub>0,3</sub> O <sub>4</sub>	2855	5	0,79
1*	2015	5	0,80
2**	80	3	0,83

Где:  
C(CO)<sub>max</sub>, ппм – максимальная концентрация CO при окислении сажи в присутствии катализатора,  
α<sub>60</sub> – степень превращения сажи через 60 минут,  
τ, мин – время, в течение которого наблюдалось выделение CO.

1\* – механическая смесь La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>;

2\*\* – сложнооксидные образцы La<sub>0,7</sub>Cs<sub>0,3</sub>V<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, взятые по отдельности.

Помимо каталитической активности очень важна и устойчивость сложнооксидных материалов к условиям их эксплуатации. Предварительные испытания по устойчивости в реакционной среде монооксида углерода были проведены для катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях окисления CO и сажи, Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> и Ce<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> (рис. 21).

В течение двух циклов опробования каталитическая активность Ce<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> по окислению CO сохранялась. После второго цикла произошло ускоренное старение

катализатора вследствие пропускания через катализатор паров воды при температуре 650<sup>0</sup>С. В процессе старения в данных условиях удельная поверхность образца не изменилась в пределах погрешности измерений прибора. Уменьшение каталитической активности, может быть обусловлено чувствительностью образца к парам воды из-за наличия ионов щелочного металла.

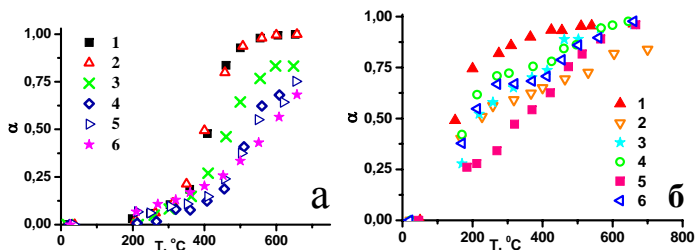


Рис. 21. Зависимость степени превращения угарного газа от температуры при проведении нескольких циклов эксперимента с использованием катализатора

а)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ; б)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$

В целом можно отметить ухудшение каталитических свойств сложнооксидного образца  $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (рис. 21б), но даже после проведения 6 цикла он превосходил по активности остальные изученные нами катализаторы. Удельная поверхность, фазовый состав и параметры решетки исходного образца и после проведенных циклов по окислению СО сохранились. По данным РФА восстановления оксида меди  $\text{CuO}$ , являющимся примесной фазой в данном образце, не происходит.

В целом можно считать сложный оксид  $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  достаточно устойчивым к условиям эксплуатации. В дальнейшем можно учесть и чувствительность к парам воды  $\text{Ce}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , используя, например, системы осушки отходящих газов.

### Выводы

1. Получены данные о фазовом составе образцов сложнооксидных катализаторов валового состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ;  $y=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Sm, Pr, C, Cu). Построены фрагменты фазовых диаграмм плавкости  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3$ , а именно сечений  $\text{CsVO}_3 - \text{LaVO}_4$ ,  $\text{LaVO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Обнаружено наличие легкоплавких эвтектик в области температур эксплуатации катализаторов. В системе  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  обнаружено наличие фазового превращения (распад одного твердого раствора на два, разных по составу) и доказано рядом физико-химических методов, благодаря чему были объяснены аномалии в каталитических и физико-химических свойствах данной системы.

2. Определена каталитическая активность сложнооксидных катализаторов валового состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ;  $y=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Sm, Pr, Cs, Cu) в реакциях окисления сажи и монооксида углерода молекулярным кислородом воздуха. Установлена взаимосвязь между химическим, фазовым составом, методом синтеза и каталитическими свойствами перспективных сложнооксидных систем. Показано, что на границе существования однофазных твердых растворов происходит резкое увеличение каталитической активности сложнооксидных катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ . Установлено влияние количества и природы допанта на каталитические свойства. Показано, что в реакции окисления сажи наиболее активным каталитическим центром является неустойчивый карбонатный комплекс на основе цезия, в реакции окисления монооксида углерода – ион меди.

3. Проведен изотермический анализ кинетики каталитического окисления сажи. Методом формально-кинетического анализа определено, что процесс в начальные моменты времени описывается уравнением сжимающегося цилиндра и лимитируется стадией химического взаимодействия. Рассчитаны значения эффективных энергий активации процесса окисления сажи в зависимости от валового состава катализатора. Установлены закономерности изменения энергии активации от валового, фазового состава, нестехиометрии и других параметров каталитической активности (например, температуры зажигания).

5. Оценена устойчивость катализаторов при циклическом проведении процесса окисления СО.

6. Для применения в промышленности рекомендуется использование комбинированных катализаторов:

— с высокой и низкой энергией активации для того, чтобы реакция конверсии сажи начиналась при низких температурах и эффективно проходила при высоких;

— совместное использование двух катализаторов, обладающих высокой активностью в реакции окисления сажи (например,  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$  или  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_{2-\delta}$ ) и окисления СО (например,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ).

#### Цитируемая литература:

1. Остроушко А.А. Технология изготовления катализаторов. Термокаталитическая очистка отходящих газов в промышленности, энергетике, на транспорте. Екб.: изд УрГУ. 2002. 26с.
2. Fagg D.P., Kharton V.V., Shaula A., Marozau I.P., Frade J.R. Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of  $\text{Ce}(\text{Pr},\text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ .//J. Solid State Ionics. 2005. V.176. p.p.1723-1730.
3. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н. Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Измерение кислородной емкости оксидов  $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  в реакции окисления СО // Катализ в промышленности. 2007. №6. С. 39–45.
4. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М.. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН. 2007. 63с.
5. Осташкова И.В., Косинец Н.И. Каталитическая газификация.// ЖВХО. 1984. Т. 29. № 4. С. 434–436.
6. Виленский Т.В., Хазмалян Д.М. Динамика горения пылевидного топлива. М.:Энергия. 1977. 248с.

#### Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:

##### 1) Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Остроушко А.А., Русских О.В., Петрова С.А., Захаров Р.Г., Просветова М.В. Фазовый состав и термические свойства твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Sm},\text{Pr})_x\text{O}_{2-d}$  // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 967-972.
2. Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. №6. С. 1047-1050.

3. Остроушко А.А., Русских О.В., Порсин А.В., Пивченко С.В. Связь активности и фазового состава сложноокисдных катализаторов// Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84. №3. С. 372-376.
4. Остроушко А.А., Русских О.В., Кормильцев И.И., Колосов В.Ю., Цветков Д.С., Вылков А.И. Изучение наноструктурированных катализаторов на основе сложных оксидов, осажденных на носитель // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2011. №7. Стр. 75-80.

## **2) Статьи в сборниках:**

5. Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О., Цветков Д.С. Сложноокисдные каталитические композиции для окисления сажи // Сб. статей. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Материалы Общеросс. с междунар. участием научн конф. Томск. 23-25 мая 2007. Томск: Томск. гос. ун-т. 2007. Т. 1. С. 216-219.
6. Остроушко А.А., Русских О.В., Петрова С.А., Захаров Р.Г., Цветков Д.С., Сафронов А.П., Вылков А.И. Получение и свойства оксида церия, допированного оксидами празеодима и самария // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сборник статей / Под ред. Г.Е.Дунаевского, В.В.Козика, В.И.Сыркина, М.А.Гавриленко. Томск: Томск. гос. ун-т. 2008. Т. 2. С. 90-92.

## **3) Тезисы некоторых докладов и научных трудов конференций:**

7. Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О. Очистка газовых выбросов от токсичных веществ на промотированных и допированных катализаторах // Материалы 1 Уральского международного экологического конгресса «Экологическая безопасность горнопромышленных регионов». 12-14 октября 2007. Екатеринбург. Т. I. С.344-348.
8. Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О. Изучение процессов каталитического окисления транспортной сажи // 5 Международная юбилейная конференция «Автомобиль и техносфера» (ICAT'S 2007). 28-30 ноября 2007. Казань. Казань: КГТУ им. А.Н.Туполева, 2007. В. Ref.727.
9. Остроушко А.А., Русских О.В., Удилов А.Е. Фазовый состав и наноструктура нанесенных катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ // VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российская конференция "Проблемы дезактивации катализаторов" с участием стран СНГ. 4-9 сентября 2008. ООО «Пансионат Химик». Новосибирск: Ин-т катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, 2008. Т I. С.73-74.

## **4) Патент:**

10. Патент № 2395337 (РФ) МПК В01J 21/04 (2006.01) В01J 23/34 (2006.01) В01J 37/025 (2006.01) Способ изготовления катализатора/ Остроушко А.А., Русских О.В. Опубл. 27.07.2010. Бюл. № 21

В заключение, автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н, проф. Остроушко А.А. за помощь при проведении экспериментов, полезные советы и замечания при написании и обсуждении результатов. Автор благодарит сотрудников «ООО Экоальянс» (Новоуральск) и лично Чистотину Галину Вадимовну, а также сотрудника Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Пахарукова Илью Юрьевича и студенток 5 курса химического факультета УрГУ Кузнецову Ольгу Геннадьевну и Пивченко Светлану Васильевну за помощь в проведении исследований. Автор так же выражает признательность сотрудникам кафедры физической химии за помощь при проведении работы.

Подписано в печать	Формат 60×84 1/16
Бумага типографская. Усл. печ. л. 1.	
Тираж	Заказ № Печать офсетная.